

Année 1966

N° d'ordre : 222

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ (3^e CYCLE)

DE PHYSIQUE (CRISTALLOGRAPHIE)

PAR

Charles BOVIER

Licencié ès Sciences

Préparation et étude par diffraction électronique de couches minces d'hydrure de lithium

Soutenue le 24 Octobre 1966, devant la Commission d'Examen.

MM. A. BOUTILLIER. . .	Président
S. GOLDSZTAUB .	} Examineurs
P. MICHEL	
E. PERNOUX.	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1966

Année 1966

N° d'ordre : 222

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ (3^e CYCLE)

DE PHYSIQUE (CRISTALLOGRAPHIE)

PAR

Charles BOVIER

Licencié ès Sciences

Préparation et étude par diffraction électronique de couches minces d'hydrure de lithium

Soutenue le 24 Octobre 1966, devant la Commission d'Examen.

MM. A. BOUTILLIER. . .	Président
S. GOLDSZTAUB .	} Examineurs
P. MICHEL	
E. PERNOUX	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1966



UNIVERSITE DE LYON

FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri

Professeurs honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD
BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie Industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique

MM. TEICHNER	Chimie Industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPARZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale
UZAN	Physique S.P.C.N.
LEGAY	Biologie animale

Professeurs sans chaire

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
Mle MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique C.S.U.
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
Mle GAUTHERON	Chimie biologique
MM. DESCOTES	Chimie organique
ERBEIA	Physique
Mme ERICSON	Physique générale
MM. LEMOIGNE	Botanique
MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des fluides
MICHEL Georges	Biochimie

Maîtres de Conférences

MM.	PICARD Philippe	Mathématiques
	DEMARCO	Géologie générale
	LEBRETON	Biologie végétale
	DAVID Jean	Biologie animale
	TOUSSET	Chimie propédeutique
	FEUVRAIS	Physique Electricité
	SCHMITT	Physique C.P.E.M.
	LAURENT	Chimie organique
	ROT	Mathématiques
	BETHOUX	Mathématiques T.M.P.
Mle	CALAIS	Mathématiques
MM.	GUSAKOW	Physique
Mle	THOMAS	Chimie minérale
MM.	COLOBERT	Physiologie
	AUBIN	Analyse numérique
	BUCHWALTER	Mathématiques
	BOUZON	Mathématiques C.S.U.
	COSNIET	Psychophysiologie
Mle	LAMOURE	Biologie végétale
MM.	PORTHAULT	Chimie C.S.U.
	VALLET	Chimie macromoléculaire

Maître de Conférences adjoint

M.	PIERRON	Chimie
----	---------	--------

Conseiller administratif

M.	BURNET
----	--------

Secrétaire Principal honoraire

M.	ROUX
----	------

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Ce travail a été fait au laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences de LYON.

Je prie Monsieur le Doyen H. LONGCHAMBON, qui m'a accueilli dans son laboratoire, de trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie Monsieur le Professeur A. BOUTILLIER d'avoir bien voulu accepter la présidence de ce jury.

Monsieur le Professeur S. GOLDSZTAUB voudra bien agréer aussi mes sincères remerciements pour son aide et son acceptation de faire partie de ce jury.

Je veux dire toute ma gratitude à Monsieur le Professeur P. MICHEL qui m'a constamment guidé dans ce travail. Sa patience, ses conseils et son soutien ne m'ont jamais fait défaut.

Je prie Monsieur le Professeur E. PERNOUX qui a bien voulu me faire bénéficier de précieuses suggestions, et qui a accepté de faire partie de ce jury, de recevoir mes très sincères remerciements.

Je remercie également Messieurs G. CHASSAGNE, Maître-Assistant, et D. DURAND, assistant, du laboratoire pour leur aide efficace et constante.

Je tiens enfin à remercier Messieurs G. CARTERON et J. MEAUDRE pour leurs réalisations techniques.

Que toutes les personnes participant à la vie du laboratoire reçoivent l'expression de ma vive gratitude pour leur aide amicale.

I N T R O D U C T I O N

L'étude de l'hydrure de lithium a tenté très tôt les théoriciens et les expérimentateurs de la physique contemporaine : la structure simple de ce composé et sa molécule possédant quatre électrons, offrait un échantillon remarquable pour l'établissement de la théorie de la distribution électronique en utilisant la mécanique quantique et sa vérification expérimentale.

Citons entre autres : EWING et SEITZ (1) pour le calcul de la distribution de charge dans l'hydrure de lithium en utilisant la méthode du champ self-consistant (ou de HARTREE-FOCK) et les travaux de WALLER et LUNDQVIST (2).

Les expérimentateurs ont cherché la confirmation des résultats théoriques par différentes expériences telles que l'absorption UV, absorption par les centres colorésetc. Il était naturel que le cristallographe s'intéressât aussi à cet hydrure pour essayer d'en déterminer la structure. Il a pour cela fait appel aux rayons X à la diffraction des neutrons et enfin à la diffraction des électrons.

Une des premières déterminations de la structure de l'hydrure de lithium par les Rayons X a été faite par ZINTL et HARDER (3) en 1931. Ces auteurs ont montré que ce composé cristallise dans le système cubique (type chlorure de Sodium) avec un paramètre de $4,053 \text{ \AA}$.

Plus récemment STARTZKY et WALKER (4) en 1956 ont déterminé ce paramètre avec plus de précision. Ils donnent pour l'arête du cube $4,0834 \text{ \AA}$ (F m 3 m).

En 1955 PHILLIPS et HARRIS (5) ont précisé la distribution électronique au voisinage de l'atome d'hydrogène dans l'hydrure de lithium.

La diffraction des neutrons (6) exige un appareillage spécial (source de neutrons lents). En particulier elle présente sur la méthode précédente l'avantage de déceler l'atome d'hydrogène. En effet l'atome d'hydrogène contenant seulement un électron, diffuse les RX beaucoup moins que les atomes des autres éléments et cela est encore plus accentué quand on fait intervenir le facteur de température qui pour l'atome d'hydrogène est généralement le plus important.

Dans le cas de la diffraction des neutrons, particules sans charges, ce sont les noyaux des atomes et leur section efficace, et non plus le nuage électronique, qui interviennent. Le facteur de structure de l'atome d'hydrogène est important et la position de cet atome peut être déterminée avec précision et ceci même lorsqu'il se trouve dans une structure au voisinage d'atomes lourds.

Différents auteurs, dont COCHRANE et ses collaborateurs (7) ont étudié en détail la structure de l'hydruure de lithium par cette méthode.

Toutes ces recherches précédentes ont été conduites à partir d'échantillons massifs de LiH.

La troisième méthode, la diffraction des électrons, permet également de déterminer avec plus de précision que les Rayons X la position des atomes légers et en particulier l'hydrogène. L'interaction entre matière et rayonnement est très intense et surtout c'est le potentiel donc des forces coulombiennes à l'intérieur du cristal qui agit sur le faisceau d'électrons. Le noyau de l'atome participe à la diffraction, ainsi le proton H^+ diffracte les électrons alors qu'il est sans action sur les Rayons X.

PINSKER et FURDYUMOVA (8) ont étudié la distribution du potentiel dans l'hydruure de lithium et ont ainsi montré un désaccord avec un modèle de structure non ionisé.

Ces auteurs ont utilisé pour la mesure des intensités une méthode photographique.

Notre but a été de préciser la position de l'atome d'hydrogène dans l'hydruure de Lithium en utilisant une méthode électrométrique.

PREMIERE PARTIE

=====

PREPARATION D'UNE COUCHE MINCE

D'HYDRURE DE LITHIUM

I - ETUDE PRELIMINAIRE.

1°) - Différents types d'hydrures.

L'hydrogène forme avec un grand nombre d'éléments des composés que l'on désigne généralement sous le nom d'hydrures. Ces hydrures sont classés en trois catégories :

a) - Les hydrures salins ou ioniques dans lesquels la liaison entre l'hydrogène et l'élément qui lui est associé est une liaison d'électrovalence. C'est le cas des hydrures de tous les métaux alcalino-terreux, du glucinium, du magnésium et de l'aluminium.

b) - Les hydrures moléculaires dans lesquels la liaison avec l'hydrogène est une liaison de covalence. C'est le cas des éléments des groupes III_b, IV_b, V_b, VI_b, et VII_b.

c) - Les hydrures métalliques ou interstitiels qui conservent les caractères métalliques et en particulier la liaison métallique. Ils peuvent être des composés non stoechiométriques.

Cette division n'est pas rigoureuse et il n'y a pas de démarcation nette entre les différents hydrures précédents, certains possédant des liaisons mixtes.

2°) - Lithium et hydrure de lithium.

Le lithium forme avec l'hydrogène un hydrure de type salin, néanmoins l'étude de la structure montre que ce composé présente une liaison mixte à caractère covalent prédominant (65 à 75 % suivant les auteurs).

L'action de l'hydrogène sur le lithium est connue depuis bien longtemps. C'est une réaction fortement exothermique (44 000 cal.).

Pour préparer l'hydrure à l'état massif, on amorce la réaction en chauffant ; la réaction se poursuit alors sans apport extérieur d'énergie. La température de réaction généralement utilisée se situe entre 400 et 600° C. En couche mince, le contact d'un métal avec le gaz résiduel étant bien plus intime et la quantité de matière en réaction étant très faible, on peut espérer préparer l'hydrure de lithium à température ordinaire.

Le lithium, ainsi que d'ailleurs son hydrure, a une grande affinité pour l'oxygène avec lequel il donne l'oxyde Li_2O très stable. Cet oxyde est volatil sous pression atmosphérique normale vers 1000° C. Il est essentiel de remarquer que cet oxyde ne peut être réduit par l'hydrogène.

La présence d'oxygène ou de vapeur d'eau dans la chambre de réaction utilisée lors de l'hydrogénation du lithium conduit donc à la formation de l'oxyde à côté de l'hydrure et ceci aussi longtemps que l'oxygène sera présent, même en quantité infime. Il faudra donc veiller à la qualité de l'enceinte et à une purification aussi parfaite que possible des réactifs.

II - METHODES DE PREPARATION EN COUCHES MINCES.

Certains auteurs (9) travaillant sur les bandes d'absorption U.V. du LiH ont indiqué diverses méthodes servant à préparer une couche mince de LiH dans une petite enceinte de quartz à l'intérieur de laquelle est maintenue un vide très poussé (le dégazage total du quartz est mentionné par un de ces auteurs).

J'ai envisagé trois possibilités de préparer une couche mince d'hydruure de lithium :

a) - La sublimation de l'hydruure de lithium sous vide.

On obtient une dissociation, à moins d'opérer avec de grandes précautions (chauffage très lent et contrôle rigoureux de la température). En effet quand la température passe de 500°C à 1050°C la pression de dissociation de l'hydruure passe de 0,10% à 760% de mercure (10).

Les courbes de pression de dissociation en fonction de la température sont difficiles à établir expérimentalement. Ces difficultés ont été surmontées par adjonction d'une membrane mince de nickel perméable seulement à l'hydrogène.

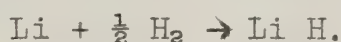
b) - La dissociation de l'hydruure de lithium en atmosphère d'hydrogène (1 % Hg).

On atteint brusquement la température de dissociation avec évaporation de la masse totale ce qui rend difficile le contrôle de la pureté et de l'épaisseur de la préparation.

c) - L'évaporation du lithium sous atmosphère d'hydrogène (1 $\frac{1}{10}$ Hg).

On peut contrôler l'évaporation du lithium et ne le faire déposer sur le porte-préparation que lorsqu'il a acquis la pureté souhaitable. C'est la méthode que j'ai utilisée le plus souvent.

Les méthodes b) et c) donnent une couche mince constituée d'un mélange de lithium et d'hydrure de lithium et une action à froid sous une plus grande pression d'hydrogène (200 $\frac{1}{10}$ Hg) est nécessaire pour terminer la réaction



III - PREPARATION D'UNE COUCHE MINCE D'HYDRURE DE LITHIUM.

1°) - Description de l'appareillage.

Ce travail nous a conduit à réaliser une installation de préparation des couches minces par évaporation puis de traitements thermiques en atmosphère contrôlée sans aucun contact avec l'atmosphère.

En effet le lithium et l'hydrure de lithium s'altèrent très facilement à l'air et ceci d'autant plus que, dans nos expériences, ils sont traités à l'état de couches minces.

En particulier nous savons que l'action de l'oxygène conduit à l'oxyde Li_2O . Il est donc indispensable d'incorporer au diffracteur d'étude, l'évaporateur destiné à la préparation afin que le passage de celle-ci de l'évaporateur au diffracteur se fasse sous vide poussé.

Nous avons réalisé au laboratoire un appareil en acier inoxydable dont le schéma simplifié est donné par la figure 1 avec

(D) = partie diffracteur

(E) = partie évaporateur

(P) = préparation

(S) = disque solidaire d'une tige coulissante et qui repose sur un diaphragme (d) par l'intermédiaire d'un joint torique. L'ensemble forme une soupape.

(d) = diaphragme

GP₂ = groupe de pompage 2

Cy = cylindre qui, au moyen d'un bouton molleté (b) sert à bloquer la soupape en position fermée. L'ensemble repose sur une extrémité de la tige coulissante et le passage mécanique à 2 joints WILSON, muni d'une chambre de garde connectée à une pompe à palettes.

b = bouton molleté.

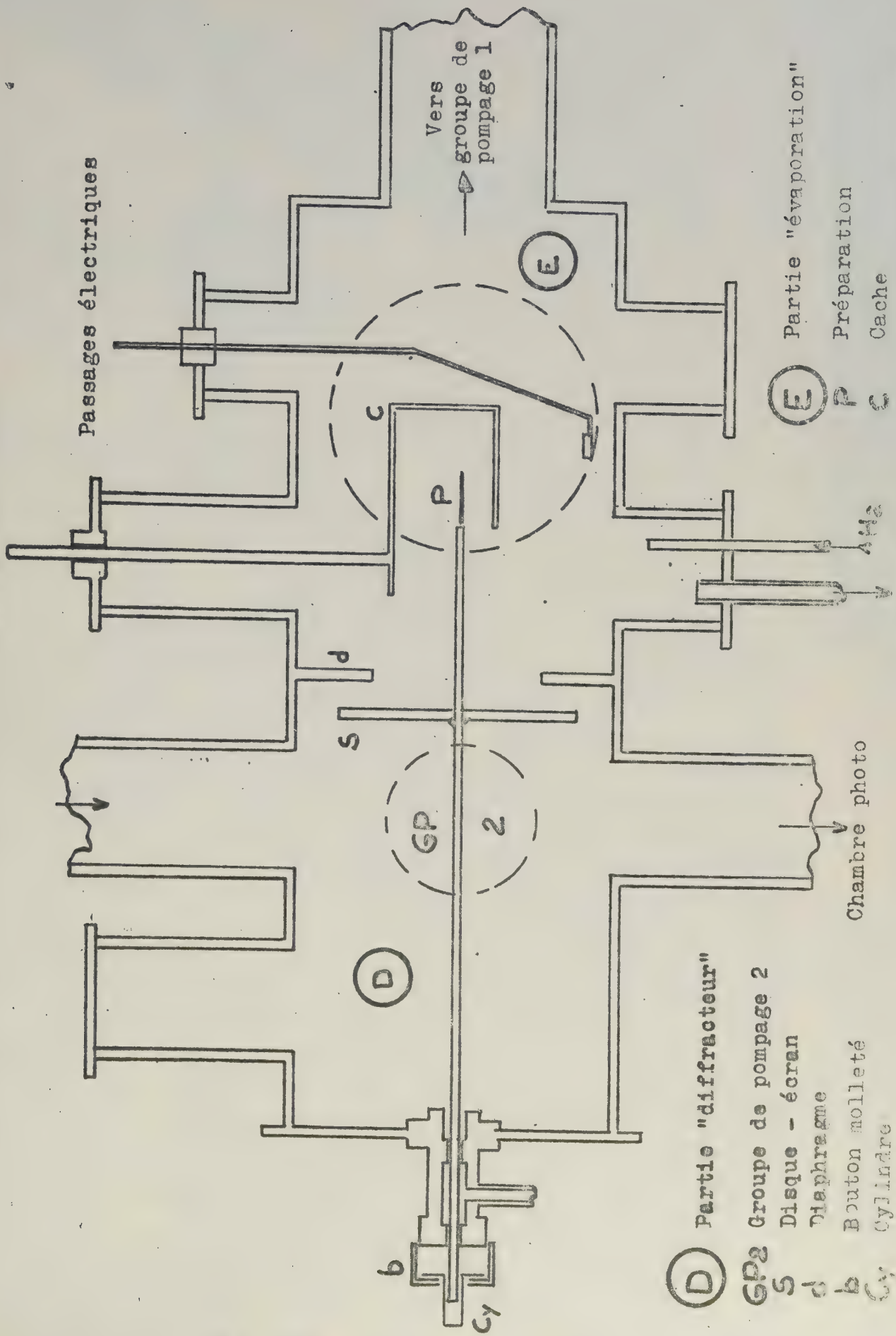
Une nacelle allongée, formée d'une feuille de tantale d'épaisseur 0,025 μ m constitue le four d'évaporation. Elle est maintenue par les conducteurs d'amenée du courant (diamètre 3 μ m). Le porte-préparation est constitué par une grille supportant une membrane de collodion, de silice ou de carbone. Par la suite, le collodion et la silice ont été abandonnés et seule la membrane de carbone a été utilisée. Cette dernière a été obtenue par évaporation thermique sous vide poussé ($5 \cdot 10^{-5}$ μ m Hg) d'une tige de graphite utilisée généralement pour la spectroscopie. L'épaisseur de cette membrane se situe entre 100 et 500 Å.

L'appareillage ainsi conçu permet :

1°) - la préparation d'une couche mince de lithium sous vide poussé de l'ordre de 10^{-5} μ m ou sous une faible pression d'hydrogène.

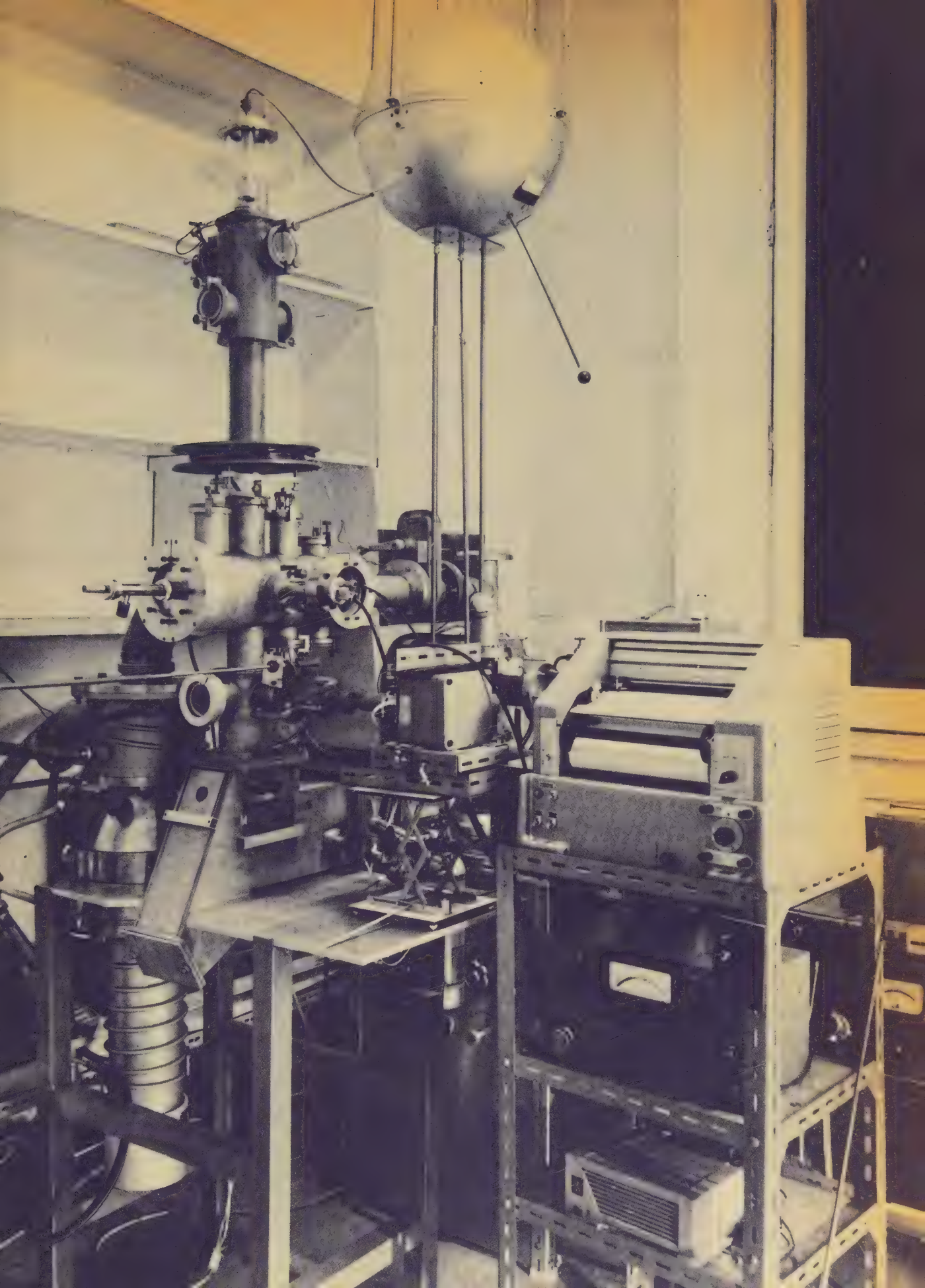
Passage pour cache

Passages électriques



Manomètre

Schéma simplifié 1



2°) - la réaction du lithium avec l'hydrogène sous pression contrôlée et ceci avec la possibilité d'opérer à une température donnée (entre 20°C et 600°C).

3°) - le passage de la préparation sans contact avec l'atmosphère dans le vide poussé du diffracteur pour l'examen du diagramme de diffraction.

2) - Modes opératoires.

La soupape de communication étant fermée, on réalise le vide dans l'évaporateur par le premier groupe de pompage, le diffracteur restant à la pression atmosphérique. Quand le vide est atteint (5.10^{-5} mmHg) on bloque la soupape par le bouton molleté et on injecte de l'hydrogène. On répète l'opération pour purger l'enceinte. On coupe alors la communication avec ce groupe de pompage à l'aide de la vanne-tiroir pour obtenir un vide statique. Puis on injecte de nouveau de l'hydrogène jusqu'à une pression de 1 mmHg.

Il faut naturellement partir d'un lithium aussi pur que possible et surtout débarrassé de sa couche superficielle. (d'après le fournisseur le lithium est pur à 99,98 %). Pour cela, après avoir masqué le porte-préparation en manoeuvrant la tige du cache, on chauffe le métal progressivement jusqu'à sa fusion. Les impuretés, en particulier Li_2O , surnagent et disparaissent avec l'élévation de la température. Le grand intervalle entre les températures de fusion et d'ébullition du lithium permet de poursuivre le chauffage jusqu'à ce que le résultat soit atteint ($t_f = 180^\circ\text{C}$
 $t_{eb} = 1300^\circ\text{C}$).

On arrête alors le chauffage et on évacue l'hydrogène pour entraîner les produits de vaporisation et de dégazage. Puis on isole de nouveau le groupe de pompage et l'on rétablit une pression de $1\frac{7}{8}$ Hg d'hydrogène. On reprend progressivement le chauffage du lithium jusqu'à l'apparition de vapeur facilement identifiables (dépôt de lithium brillant sur les conducteurs du four). On dépasse ce point et l'on démasque le porte-préparation pendant un temps très court pour éviter d'obtenir une couche trop épaisse, le taux d'évaporation du lithium étant élevé.

Toutes ces opérations peuvent être menées sous un courant permanent d'hydrogène à $1\frac{7}{8}$ Hg.

On porte alors la pression d'hydrogène à $200\frac{7}{8}$ Hg pendant une heure pour compléter la réaction. Pendant ce temps on fait le vide dans le diffracteur avec le deuxième groupe de pompage. Quand il est réalisé, on évacue l'hydrogène de l'évaporateur avec le premier groupe de pompage. On débloque la soupape de communication qui s'ouvre et en faisant coulisser la tige porte-préparation, on place sous le faisceau électronique la couche mince de LiH déposée sur le film support.

Toutes les opérations précédentes peuvent être conduites avec le même résultat, en réduisant l'appareil à une enceinte unique par ouverture de la soupape. Celle-ci joue alors le rôle d'écran, mais un écran bien imparfait.

3) - Difficultés rencontrées.

Dans nos premières expériences, une simple pompe à palettes constituait le deuxième groupe de pompage. Il donnait dans le diffracteur un vide primaire de l'ordre de 10^{-2} mm Hg , le premier groupe de pompage continuant à parfaire le vide dans le diffracteur et l'évaporateur. Ce dispositif a été conçu avec l'idée que l'hydruure de lithium résisterait beaucoup plus que le métal à l'action de l'oxygène.

Ce n'est que plus tard, après avoir constaté l'instabilité de l'hydruure, que nous avons adjoint une pompe à diffusion à grande vitesse de pompage. Cela a contribué à ralentir sensiblement l'oxydation de LiH. C'est également en prêtant à l'hydruure de lithium une stabilité qu'il ne possède pas que l'étanchéité de la partie évaporateur de l'appareil avait été plus soignée que celle du diffracteur. Le vide atteint par la pompe à diffusion dans l'ensemble diffracteur - évaporateur est compris entre 10^{-5} et 3.10^{-5} mm Hg .

Cette étude nous a montré l'impossibilité de préparer et de conserver le lithium ou l'hydruure de lithium à l'état pur dans ces conditions.

Il nous semble indispensable d'opérer dans un vide bien meilleur de l'ordre de 10^{-8} mm Hg . Alors seulement il sera possible de reproduire plusieurs fois les mesures sur une même préparation.

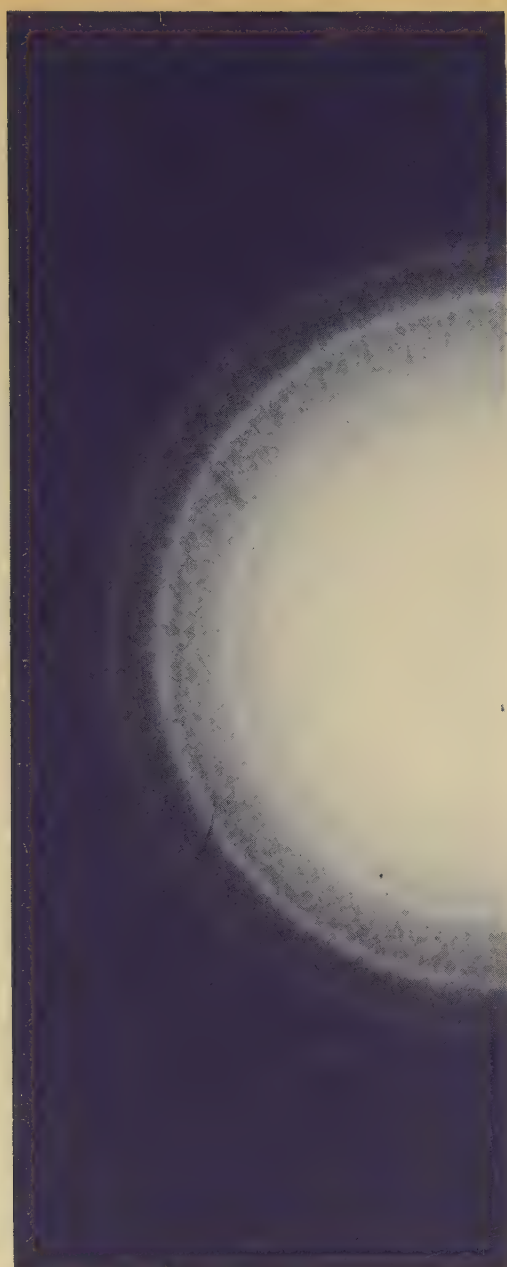
IV - RESULTATS.

L'hydrure de lithium loin d'être inaltérable se transforme lentement en oxyde, il fallait placer sous le faisceau électronique un élément de la préparation composé de LiH et Li_2O qui soit assez stable pendant la durée des mesures. Cette condition ne se retrouve pas souvent pour une même couche mince et un renouvellement de celle-ci est souvent nécessaire.

On obtient soit des diagrammes de mélange Li, LiH et Li_2O quand l'hydrogénation n'a pas été assez poussée (cliché 1) soit des diagrammes de mélange LiH et Li_2O (cliché 2).

Le tableau suivant nous donne les distances réticulaires et les indices des raies de Li_2O , - LiH et Li.

numéro des raies	dpqrÅ	Li	Li_2O	LiH
1	2,664		(111)	
2	2,48	(110)		
3	2,357			(111)
4	2,041			(200)
5	1,75	(200)		
6	1,63		(220)	
7	1,44			(220)
8	1,43	(211)		
9	1,39		(311)	
10	1,24	(220)		
11	1,231			(311)
12	1,178			(222)



(222) LiH

(311) LiH

(311) Li₂O

(220) LiH

(220) Li₂O

(200) LiH

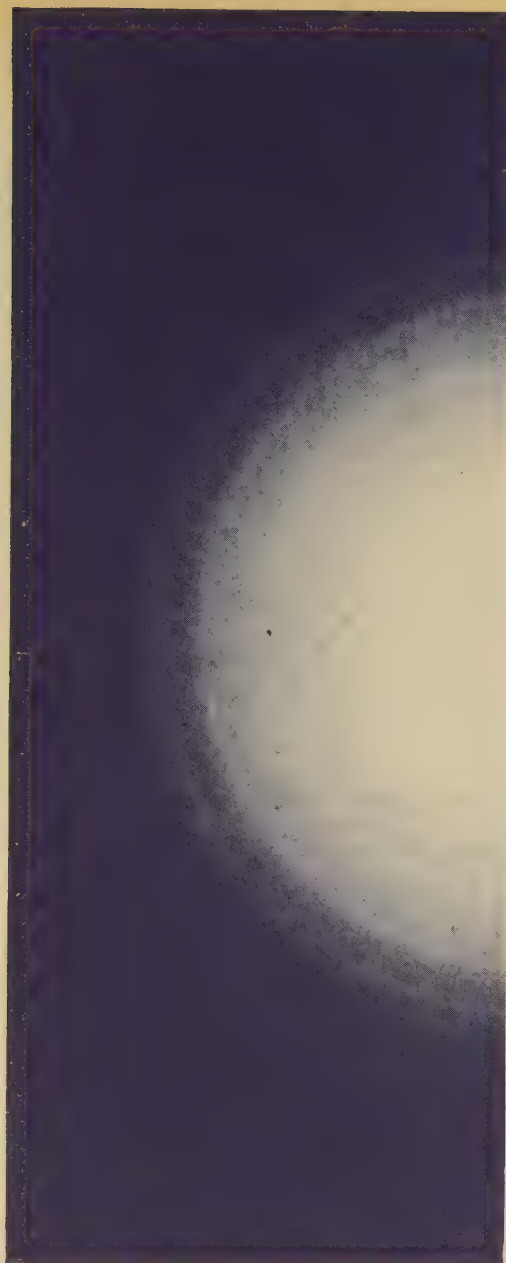
(111) LiH

(111) Li₂O

(110) Li

(200) Li

Cliché 1 (50 KV)



_____	(111) Li_2O
_____	(111) Li H
_____	(200) LiH
_____	(220) Li_2O
_____	(220) LiH
_____	(311) Li_2O
_____	(311) LiH
_____	(222) LiH

Cliché 2 (50KV)

Un étalonnage avec une couche mince d'étain nous donne un ordre de grandeur de $2L\lambda$. En calculant tous les produits d_{pqr} concernant les raies présentes de Li, Li_2O ou LiH on trouve qu'ils sont tous égaux à $2L\lambda$.

La raie (200) de Li_2O est absente en raison de sa faible intensité relative (8 en RX)

Les raies (211) et (220) du lithium sont proches respectivement des raies (220) et (311) de l'hydrure de lithium.

Malgré l'emploi de l'hydrogène à 99,995 % et les opérations de purification du lithium, la principale difficulté expérimentale a été l'instabilité de l'hydrure qui tend à disparaître rapidement, remplacé par l'oxyde.

Dans toutes les expériences les premiers diffractogrammes, obtenus immédiatement après la préparation de la couche mince, ont montré un diagramme d'hydrure de lithium pur, alors que les suivants accusent la présence croissante d'oxyde. Pour un grand nombre d'expériences, l'oxydation a empêché les mesures. Il faut d'abord incriminer la mauvaise qualité du vide mais la nature de la membrane porte-préparation semble également jouer un rôle important dans cette oxydation.

Nous avons essayé pour constituer la membrane support :

- le collodion
- la silice
- le carbone

Avec les deux premiers il y a oxydation rapide de LiH sous le faisceau électronique jusqu'à disparition complète de l'hydrure.

Avec le carbone il y a bien oxydation, mais celle-ci est beaucoup plus lente. Le mélange LiH et Li₂O se stabilise (ou bien l'oxydation augmente assez lentement pour être indécélable pendant la durée des observations).

Nous pensons donc pour expliquer la présence de Li₂O dans la couche mince :

- à un vide imparfait et en particulier à une action sur LiH des ions O⁺⁺ créés par bombardement électro-nique sur des molécules résiduelles d'oxygène.
- à une action réductrice de la couche mince sur la membrane.
- à une réaction de l'hydrure de lithium avec une couche d'oxygène adsorbée à la surface de la membrane support.

Nous comptons reprendre ces expériences soit dans un vide meilleur (de l'ordre de 10^{-8} mm Hg) soit dans une atmosphère permanente d'hydrogène après avoir bien vidé l'enceinte selon les techniques de l'ultra-vide (polissage électrolytique et dégazage de l'enceinte etc...)

On pourra aussi utiliser la diffraction électronique sous 10^{-4} - 10^{-3} mm Hg d'hydrogène.

Des précautions spéciales pour préparer la membrane support sont aussi envisagées.

Alors seulement il sera possible de reproduire plusieurs fois les mesures sur une même préparation.

DEUXIEME PARTIE

=====

MESURE DES INTENSITES EN DIFFRACTION

ELECTRONIQUE

I - ETUDE THEORIQUE.

1°) - Généralités.

Que ce soit dans la théorie cinématique ou dans la théorie dynamique à deux ondes, on part toujours d'un monocristal idéal pour établir les formules donnant les intensités I_{pqr} diffractées par un cristal mosaïque, une texture ou un échantillon polycristallin.

VAINSHTEIN (11) donne dans ces deux théories les intensités I_{pqr} diffractées par un cristal unique :

$$I_{pqr}^{\text{ciném.}} = J_0 S \lambda^2 \left| \frac{\Phi}{\Omega} \right|^2 A_3^2 \quad (\text{cinématique})$$

$$I_{pqr}^{\text{dyn.}} = J_0 S \sin^2 \left\{ \lambda \left| \frac{\Phi}{\Omega} \right| A_3 \right\} \quad (\text{dynamique})$$

$J_0 S$ = intensité du faisceau incident

λ = longueur d'onde

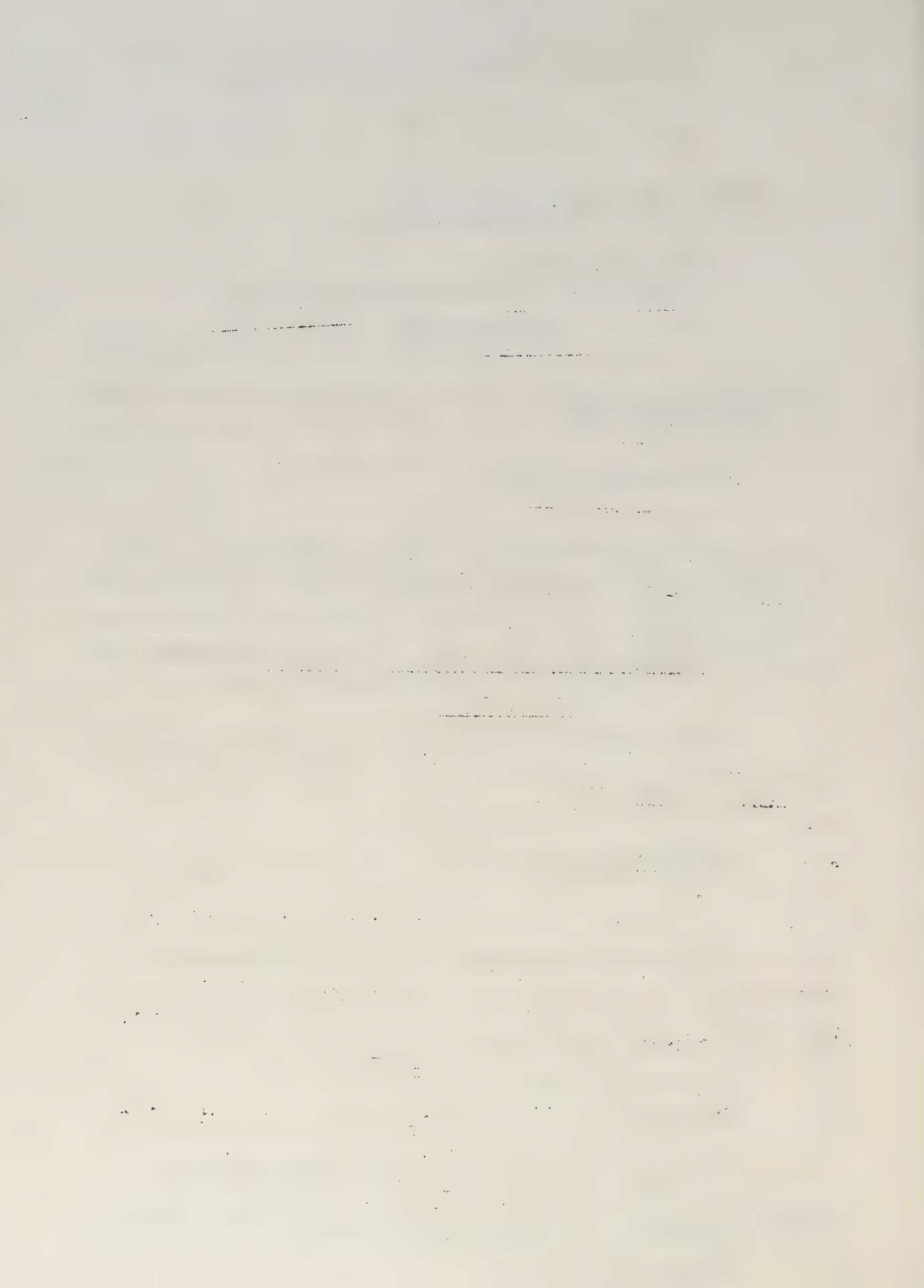
Φ = facteur de structure du cristal

$$\Phi = \Phi_{pqr} = \sum_j f_{eTi} \exp \{ 2\pi i (px_j + qy_j + rz_j) \}$$

f_{eTi} = facteur de diffusion atomique pour les électrons corrigé du facteur de température.

Ω = volume de la maille

A_3 = épaisseur du cristal



Considérons $I_{pqr}^{dyn.}$. Si $\{\lambda |\frac{\Phi}{\Omega}| A_3\}$ est petit, $\sin^2\{\lambda |\frac{\Phi}{\Omega}| A_3\}$ peut être remplacé par $\{\lambda |\frac{\Phi}{\Omega}| A_3\}^2$ et $I_{pqr}^{dyn.}$ tend vers $I_{pqr}^{cinem.}$.
Alors $\frac{I_{pqr}^{cinem.}}{J_0 S}$ est petit.

Par conséquent la théorie cinématique pourrait être appliquée si $\frac{I_{pqr}}{J_0 S}$ est petit.

Pour que $\{\lambda |\frac{\Phi}{\Omega}| A_3\}$ soit petit il suffit d'avoir λ , Φ et A_3 petits ce qui est possible en augmentant la tension d'accélération des électrons, en employant des cristaux contenant des atomes légers ou de faible numéro atomique et enfin en diminuant l'épaisseur du cristal.

Pour un cristal mosaïque possédant une certaine distribution angulaire α uniforme de cristallites VAINSHTEIN donne :

$$I_{pqr}^{cinem.} = J_0 S \lambda^2 \left| \frac{\Phi}{\Omega} \right|^2 t \frac{d_{pqr}}{\alpha}$$

t = épaisseur moyenne du cristal mosaïque qui ne coïncide pas nécessairement avec les épaisseurs A_3 des cristallites. Un échantillon polycristallin étant constitué d'une infinité de microcristallites ayant une distribution angulaire uniforme étendue à tout l'espace, on peut partir du cristal mosaïque pour établir les intensités diffractées I_{pqr} de l'échantillon polycristallin.

On trouve :

$$I_{pqr}^{cinem.} = J_0 S \lambda^2 \left| \frac{\Phi}{\Omega} \right|^2 t A$$

A : terme constant (facteur d'interférence fonction de la répartition spatiale des cristallites...)

$$A = \frac{d_{pqr}^2 \Delta n}{4\pi L \lambda}$$

avec d_{pqr} : distance réticulaire

n : facteur de multiplicité des plans pqr

Δ : portion de l'anneau de diffraction pqr mesuré.

L'échantillon polycristallin étant constitué d'une infinité de microcristallites, pour qu'on puisse utiliser la théorie cinématique il faudrait diminuer l'épaisseur des microcristallites donc l'épaisseur moyenne du film et faire tendre $\lambda \left| \frac{\Phi}{\Omega} \right|$ vers 0. La mesure et le contrôle des épaisseurs étant une chose délicate, on peut ramener ces conditions à une seule : avoir $J_0 S \gg I_{pqr}$.

Il suffirait alors de mesurer expérimentalement I_{pqr} et $J_0 S$ ou plutôt I_{000} , intensité du faisceau transmis pour savoir si on est, ou non, dans le domaine de la théorie cinématique.

La théorie cinématique pourrait être appliquée d'une façon assez correcte quand

$$\frac{I_{pqr}}{I_{000}} < 10^{-2} \text{ ou } 10^{-3} \quad (12)$$

2°) - Calculs théoriques des I_{pqr} cinématiques dans le cas de LiH.

$$I_{pqr}^{\text{ciném.}} = J_0 S \lambda \left| \frac{\Phi}{\Omega} \right|^2 + \frac{d_{pqr}^2 \Delta n}{4\pi L \lambda} = C \Phi^2 d_{pqr}^2 n.$$

$$\Phi = \Phi_{pqr} = \sum_j f_{elTi} \{ 2\pi \exp i (px_j + qy_j + rz_j) \}$$

$$= \sum_j f_{el} f_{Ti} \{ 2\pi \exp i (px_j + qy_j + rz_j) \}$$

Les facteurs de diffusion atomique f_{el} des atomes d'hydrogène et de lithium ont été tirés des tables de VAINSHTEIN tandis que ceux des ions H^- et Li^+ ont été calculés à partir des tables des facteurs de diffusion pour les rayons X en employant l'expression classique :

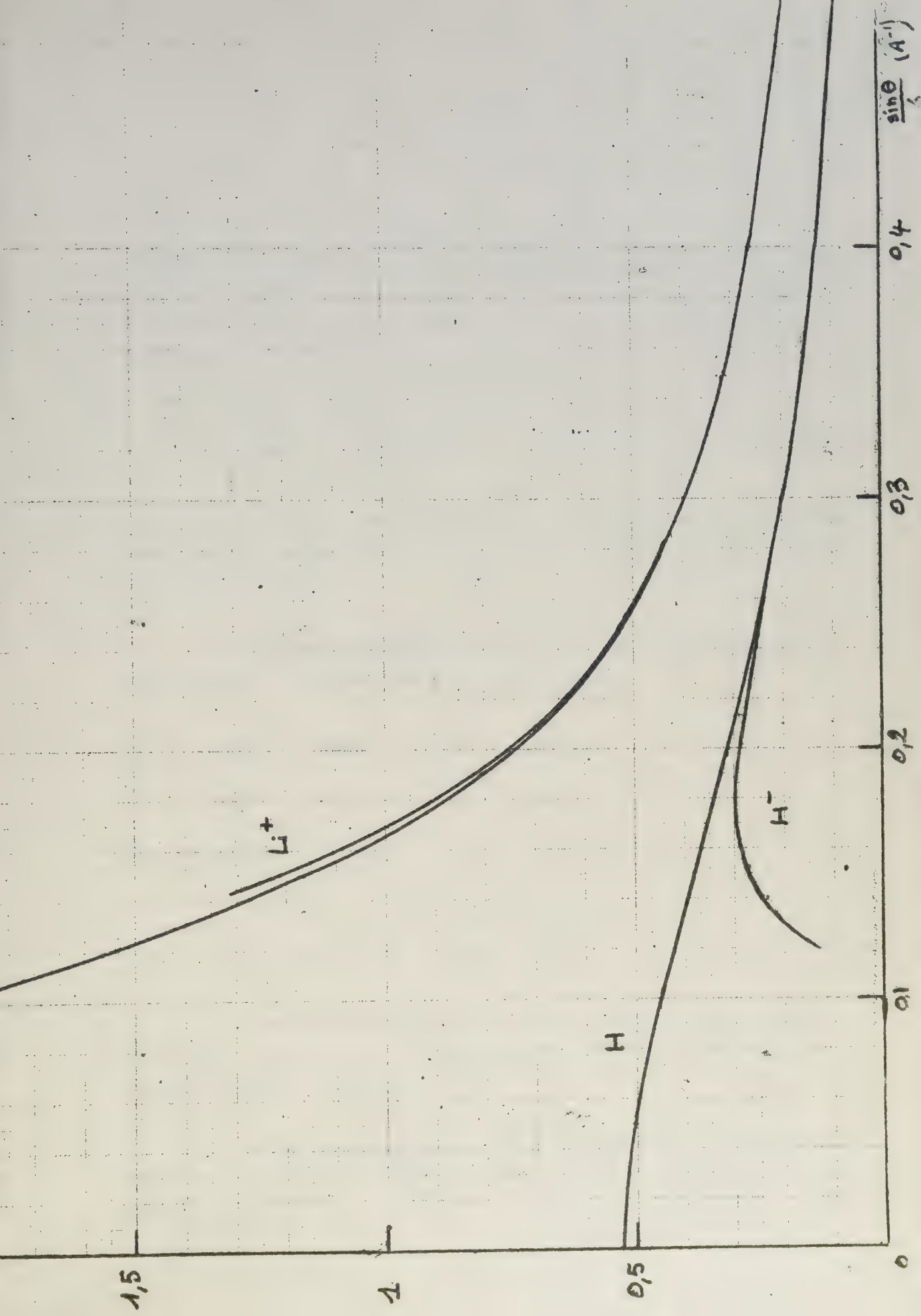
$$f_{el} = \frac{me^2}{2h^2} \left\{ \frac{z - f_x \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)}{\left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2} \right\}$$

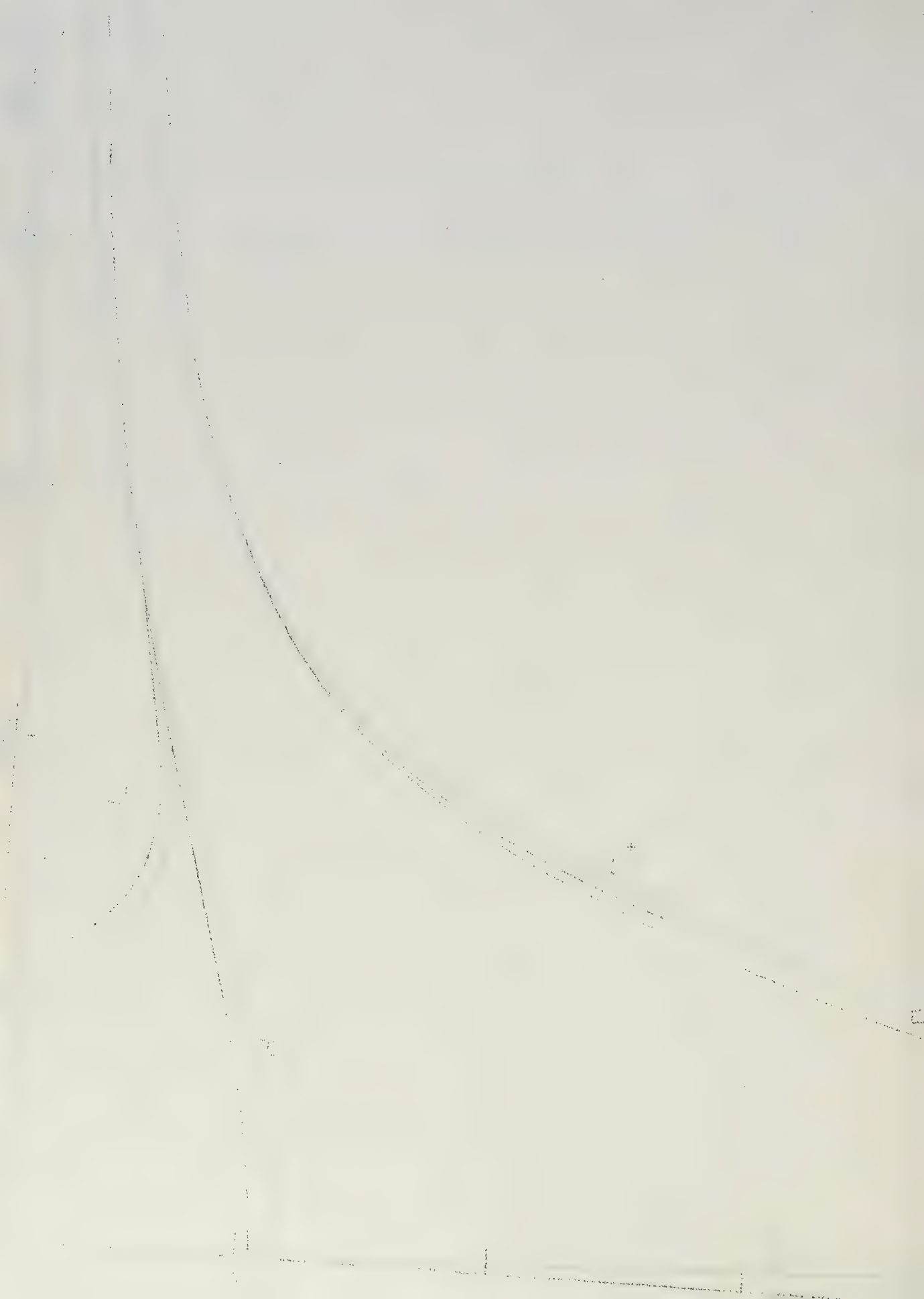
Les courbes représentant les facteurs de diffusion atomique f_{el} en fonction de $\frac{\sin \theta}{\lambda} = \frac{1}{2d_{pqr}}$ sont données dans la page suivante.

On voit que pour $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,212$ les écarts entre les deux courbes f_{elH} , f_{elH^-} , et f_{elLi} , f_{elLi^+} sont trop petits pour qu'on puisse détecter l'ionisation de l'hydrogène dans l'hydrure. Comme pour les rayons X les facteurs de diffusion atomique doivent être corrigés par le facteur de température f_{Ti}

$$f_{Ti} = \exp \left\{ -B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right\}$$

dans lequel B est une constante dépendant de la température et de la nature de l'atome.





CALDER et COCHRANE (13) ont déterminé au moyen des rayons X et des neutrons, les valeurs de B pour Li et H dans l'hydruure de lithium. Ils ont trouvé à la température ambiante :

$$B_{\text{Li}} = 1 \text{ \AA}^2$$

$$B_{\text{H}} = 1,85 \text{ \AA}^2$$

La correction de température pour la diffraction électronique joue le même rôle qu'en RX surtout pour les petites valeurs de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$

En supposant que LiH a la structure NaCl, on peut poser à priori pour x_j , y_j et z_j .

Li	000	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$	$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$
H	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	$00\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}00$	$0\frac{1}{2}0$

On obtiendra :

$$\Phi \text{ pair} = 4 [f_{\text{H}} + f_{\text{Li}}]$$

$$\Phi \text{ impair} = 4 [f_{\text{H}} - f_{\text{Li}}]$$

Les intensités relatives calculées des raies (pqr) par rapport à l'intensité de la raie (200) sont données dans le tableau n°1a.

Sans la correction de température les intensités relatives calculées $\frac{I_{\text{pqr}}}{I_{200}}$ sont données dans le tableau n°1 b.

pqr	$\frac{\sin\theta}{\lambda} \text{\AA}^{-1}$	$\Phi_{pqr} \text{\AA}$	$\Phi_{pqr} \text{\AA}^2$	n	$d_{pqr}^2 \text{\AA}^2$	I_{pqr}	$\frac{I_{pqr}}{I_{200}}$
111	0,212	1,536	2,3593	8	5,5601	104,939	48,65
200	0,245	2,936	8,620	6	4,1697	215,672	100
220	0,346	1,672	2,7955	12	2,0851	69,943	32,42
311	0,406	0,500	0,250	24	1,5153	9,092	4,21
222	0,424	1,148	1,318	8	1,3924	14,577	6,81

TABLEAU N° 1 a

pqr	111	200	220	311	222
$\frac{I_{pqr}}{I_{200}}$	44,8	100	37,1	3,6	9,1

TABLEAU N° 1 b

On voit qu'en partant de l'hypothèse où LiH a la même structure que NaCl, il suffit de mesurer expérimentalement $\frac{I_{pqr}}{I_{200}}$ pour que cette hypothèse devienne valable.

Evidemment ces mesures expérimentales doivent être assez précises.

II - DIFFERENTES METHODES POUR MESURER LES INTENSITES DES FAISCEAUX DIFFRACTES.

Deux méthodes classiques ont été utilisées pour la mesure expérimentale des I_{pqr} : la méthode électrométrique et la méthode photographique.

1°) - Méthode électrométrique.

Elle consiste à collecter les électrons directement et localement point par point au moyen d'un cylindre de Faraday. Celui-ci est relié à un électromètre associé à un enregistreur.

Cette méthode nécessite de longues durées de mesure, une stabilité parfaite du faisceau électronique et une absence de contamination sur les parties exposées au faisceau.

En supposant que les intensités expérimentales de toutes les raies relevées sur l'enregistrement sont calculées à $0,4 \cdot 10^{-14}$ A près, la précision due à l'indication de l'appareil (enregistrement) varie dans un large domaine.

En effet cette précision dépend de l'intensité de la raie et de l'importance du fond continu.

Considérons par exemple l'enregistrement n°2 (page 25bis), La valeur de la raie (111) est égale à

$$54 \cdot 10^{-14} \pm 0,4 \cdot 10^{-14} \text{ A}$$

soit une erreur relative de 0,74 % , alors que celle de la raie (511) est égale à ,

$$0,8 \cdot 10^{-14} \pm 0,4 \cdot 10^{-14} \text{ A}$$

soit une incertitude de 50 %.

On voit que l'incertitude sur la valeur de la raie (511) est très grande alors que celle de la raie (111) est faible.

Ceci est d'ailleurs commun à tous les moyens de mesure des intensités mais nous montre une grande supériorité de la méthode électrométrique lorsque le rapport de l'intensité de la réflexion sur le fond continu n'est pas trop défavorable.

2°) - Méthode photographique.

Une émulsion photographique est impressionnée par les électrons. Elle est ensuite analysée au micro-photomètre.

Cette méthode est rapide mais elle ne permet pas de comparer des intensités très différentes comme celle du faisceau incident à celles des faisceaux diffractés, ce qui est important si on veut savoir si on est dans le domaine de la théorie cinématique ou non.

En supposant que l'incertitude introduite par l'enregistrement des raies du cliché soit comparable à l'erreur due à l'enregistrement des intensités dans la méthode électrométrique, il faudrait encore ajouter 10 % d'incertitude (soit au total 10,74 à 60 % d'incertitude suivant le cas considéré) imputables à l'imprécision de la microphotométrie quand il s'agit d'un cliché pris en diffraction électronique.

Cette imprécision est due principalement au fait que l'on connaît mal la sensitométrie des émulsions impressionnées par les électrons. Ainsi la fonction $D = f(I_t)$, qui représente le noircissement en fonction de l'énergie des électrons n'a pu être établie et l'on doit se contenter d'approximations.

A cause de sa précision qui est meilleure que celle de la méthode photographique et sa possibilité de comparer l'intensité du faisceau direct aux faisceaux diffractés, j'ai utilisé la méthode électrométrique pour mes mesures d'intensité.

III - MATERIEL D'EXPERIENCE ET MISE AU POINT.

L'enregistrement des diagrammes de diffraction est réalisé par une chambre photographique permettant la prise de 12 clichés consécutifs sans recharge et la mesure des intensités par une sonde à cylindre de FARADAY (*) associée à un électromètre à condensateur vibrant.

(*) - Cette sonde nous a été aimablement prêtée par le laboratoire de Minéralogie de Strasbourg que nous sommes heureux de remercier ici.

Le cylindre de FARADAY protégé par un écran percé d'un trou ($\varnothing 0,5\%$) est rendu solidaire du préamplificateur, placé à l'extérieur, par un conducteur coaxial rigide. L'étanchéité du passage de celui-ci est assurée par un joint WILSON permettant les mouvements de translation et de rotation nécessaires à l'exploration des diagrammes (14). Le mouvement de rotation c'est à dire le déplacement du cylindre de FARADAY suivant un des diamètres des anneaux de diffraction est rendue possible par la forme coudée donnée au conducteur coaxial.

Un moteur blindé à inversion de sens de marche placé à 80 cm du diffracteur, imprime au cylindre de Faraday un mouvement de balayage assez lent pour rester dans les limites des constantes de temps et de réponse des appareils électroniques.

Un enregistreur connecté à la sortie de l'électromètre permet un enregistrement continu des intensités diffractées et de celles du fond continu.

Les intensités relatives et le fond continu pourront être évaluées aisément et de plus on pourra savoir, en cours d'expérience, si les intensités des faisceaux électroniques sont stables.

La préparation étant en dehors du champ du faisceau électronique, on fait fonctionner tous les appareils (électromètre, enregistreur, filament à saturation, alimentation très haute tension, alimentation de la lentille magnétique et du wehnelt) pendant deux heures environ afin de les stabiliser. Le faisceau électronique ne présente plus alors de dérive appréciable pendant la durée du balayage

qui est d'une minute environ. Il accuse parfois quelques impulsions dues sans doute à des décharges parasites (sur les deux glaces de la chambre photographique ont été placées des grilles à mailles très fines afin d'éliminer les charges statiques possibles). Cela ne gêne en rien la mesure car ces impulsions sont facilement identifiables sur le papier enregistreur au cours de l'enregistrement et il suffit d'éliminer les diagrammes présentant des anomalies dues à ces impulsions. Ces impulsions augmentent d'intensité et de fréquence quand on augmente la valeur de la haute tension. Ensuite on place la préparation sous le faisceau électronique et avant de commencer les mesures, on la laisse se stabiliser pendant quelques minutes.

Une couche mince d'aluminium a été souvent utilisée comme test en diffraction électronique pour vérifier le bon fonctionnement des divers appareillages servant à la mesure des intensités. Citons comme exemples LENANDER (15) utilisant un compteur Geiger-Muller, GOLDSZTAUB et BURGGRAF déjà cités plus haut et BLET et RIOLLET (16). Ces derniers ont utilisé un cylindre de Faraday mobile ; les organes servant à son déplacement et la partie préamplificateur étaient placés à l'intérieur du diffracteur afin de diminuer les effets de capacité dus aux liaisons.

De même une couche mince d'aluminium ayant une épaisseur de l'ordre de 100 Å a été utilisée pour montrer le bon fonctionnement de l'ensemble. Les intensités relatives expérimentales des quatre premières raies ont été comparées à celles données par la théorie et par SCHANNE (17). On obtient l'enregistrement et le tableau n°2 (*)

(*) - Le numéro du tableau a été donné à l'enregistrement correspondant.

50 KV

Aluminium

411

400

320

311
322

331
420

402

511

Enregistrement. N°2

1	2	3	4	5	6	7	8
pqr	d (Å)	$I_{pqr} + I_c$ (A)	I_c (A)	I_{pqr} (A)	$\frac{I_{pqr}}{I_{111}}$ exp.	$\frac{I_{pqr}}{I_{111}}$ th.	$\frac{I_{pqr}}{I_{111}}$
111	2,318	97,2 10^{-14}	43,2 10^{-14}	54 10^{-14}	100	100	100
200	2,024	52,4 10^{-14}	32 10^{-14}	20,4 10^{-14}	37,8	36,4	35,5
220	1,431	24,4 10^{-14}	16,4 10^{-14}	8 10^{-14}	14,8	14	16
311	1,221	20 10^{-14}	13,2 10^{-14}	6,8 10^{-14}	12,6	12,1	12,5

Etude d'un diagramme d'Aluminium par diffraction électronique.

Tension d'accélération 50 KV

Constante de température utilisée B = 0,8 Å

1 - Indices des réflexions

2 - Equidistances correspondantes

3 - Intensité totale observée en Ampère ($I_{pqr} + I$ fond continu)

4 - Intensité du fond continu (I_c)

5 - Intensité corrigée du fond continu

6 } - Intensités relatives expérimentale et théorique

8 - Résultat de SCHANNE

IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX AVEC L'HYDRURE DE LITHIUM.

Sur les enregistrements, les traits surmontés d'un point représentent les raies de l'oxyde Li_2O .

1°) - Mesures effectuées sur l'hydrure de lithium commercial.

Un petit cristal de LiH (dimensions approximatives $0,4\text{mm}^2 \times 1\text{mm}$) se dissocie sous $5 \cdot 10^{-2}\text{mm}$ d'hydrogène. On reforme l'hydrure de lithium par réaction à froid sous 200mm d'hydrogène.

Les résultats sont rassemblés dans l'enregistrement et le tableau n° 3.

On voit que le fond continu est trop important pour que les hauteurs des "pics" soient appréciables. J'ai amélioré les conditions expérimentales en utilisant d'une part des membranes de carbone plus minces, et d'autre part en partant d'hydrure de lithium préparé à partir du métal.

2°) - Mesures effectuées sur l'hydrure de lithium préparé à partir du métal.

A chaque expérience une nouvelle couche mince a été préparée.

a) - Expérience 1

Tension accélératrice : 50 KV

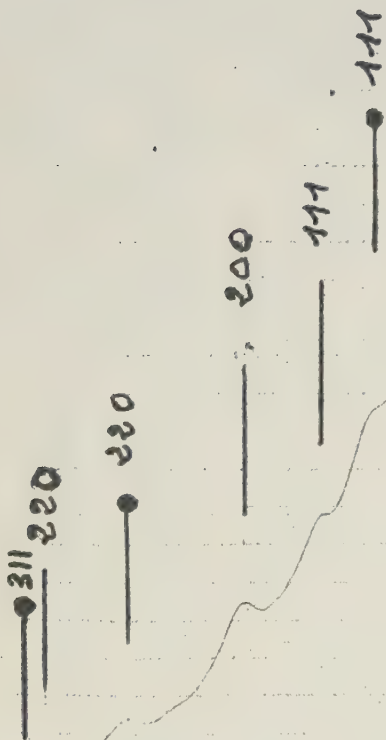
Voir enregistrement et tableau N°4

50KV

Hydrure de Lithium (|)

Oxyde de Lithium (|)

4 10^{-14} A



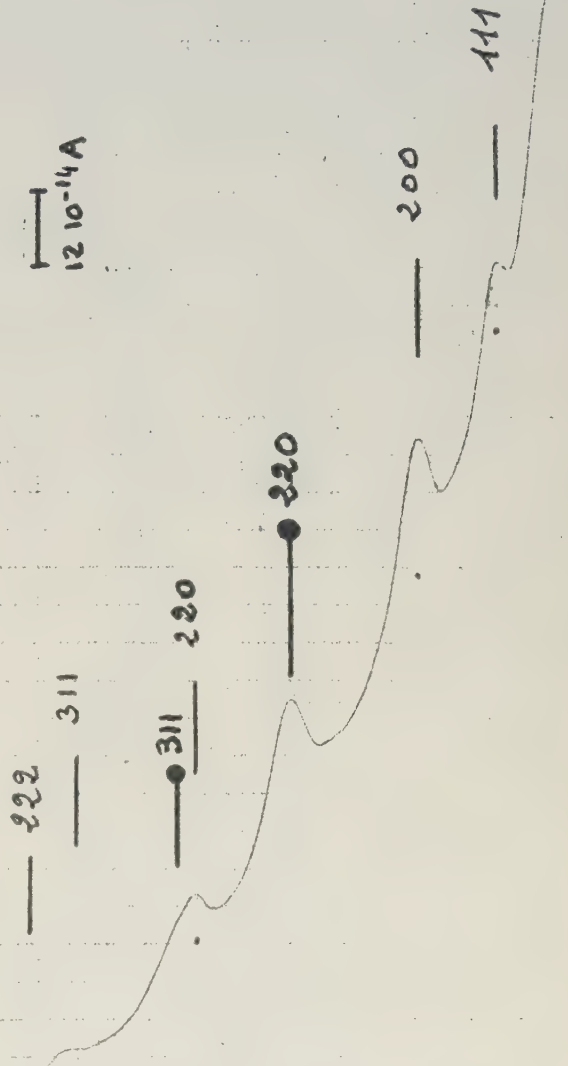
Enregistrement N°3

50KV

Hydrure de Lithium (|)

Oxyde de Lithium (|)

12 10^{-14} A



Enregistrement N°4

1	2	3	4	5	6	7
pqr	d Å	$I_{pqr} + I_c$ (A)	I_c (A)	I_{pqr} (A)	$\frac{I_{pqr}}{I_{200}} \text{ exp.}$	$\frac{I_{pqr}}{I_{200}} \text{ th.}$
000		44 10^{-11}				
111	2,357	29,6 10^{-14}	28,6 10^{-14}	1 10^{-14}	50	48,6
200	2,041	25 10^{-14}	23 10^{-14}	2 10^{-14}	100	100
220	1,444	15,2 10^{-14}	14,6 10^{-14}	6 10^{-15}	30	32,4

Etude d'un diagramme d'hydrure de lithium par diffraction électronique

Tension d'accélération 50 KV

- 1 - Indices des raies
- 2 - Distances réticulaires d_{pqr}
- 3 - Intensité de la raie pqr + intensité du fond continu
- 4 - Intensité du fond continu
- 5 - Intensité de la raie pqr
- 6 { - Intensités relatives expérimentales et théoriques
- 7 {

1	2	3	4	5	6	7
pqr	d Å	$I_{pqr} + I_c$ (Å)	I_c (Å)	I_{pqr} (Å)	$\frac{I_{pqr}}{I_{200}} \text{ exp.}$	$\frac{I_{pqr}}{I_{200}} \text{ th.}$
000		5 10^{-7}				
111	2,357	193,2 10^{-14}	182,4 10^{-14}	10,8 10^{-14}	50	48,6
200	2,041	165 10^{-14}	143,4 10^{-14}	21,6 10^{-14}	100	100
220	1,444	91,8 10^{-14}	84,6 10^{-14}	7,2 10^{-14}	33,3	32,4

Etude d'un diagramme d'une deuxième préparation de H.L. obtenu par diffraction électronique

Tension accélératrice 50 KV

- 1 - Indices des raies
- 2 - Distances réticulaires d_{pqr}
- 3 - Intensité de la raie pqr + intensité du fond continu
- 4 - Intensité du fond continu
- 5 - Intensité de la raie pqr
- 6 - Intensités relatives expérimentales et théoriques
- 7

Les 2 raies 311 et 222 de LiH sont visibles sur l'enregistrement, mais sont difficiles à évaluer.

La raie 200 de Li_2O , très proche de la raie 111 de LiH, n'est pas présente en raison de sa faible intensité relative (en RX : 8).

b) - Expérience 2

Tension accélératrice : 50 KV

On obtient l'enregistrement et le tableau N°5.

Les raies 220 de LiH et 220 de Li_2O sont visiblement séparées.

c) - Expérience 3

Tension accélératrice : 50 KV

Enregistrement N°6

Il apparaît inutile de considérer le fond continu. Il suffit en effet de mesurer la distance qui sépare le sommet d'une raie et le point correspondant du fond continu tracé préalablement, sachant que 1 mm de l'échelle correspond à $4 \cdot 10^{-15}$ A.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

1	2	5	6	7
pqr	d Å	I_{pqr} (A)	$\frac{I_{pqr}}{I_{200}}$ exp.	$\frac{I_{pqr}}{I_{200}}$ th.
000		5 10^{-10}		
111	2,357	2,8 10^{-14}	50	48,6
200	2,041	5,6 10^{-14}	100	100
220	1,444	1,8 10^{-14}	32,18	32,4

1 = Indices des raies

2 = Distances réticulaires

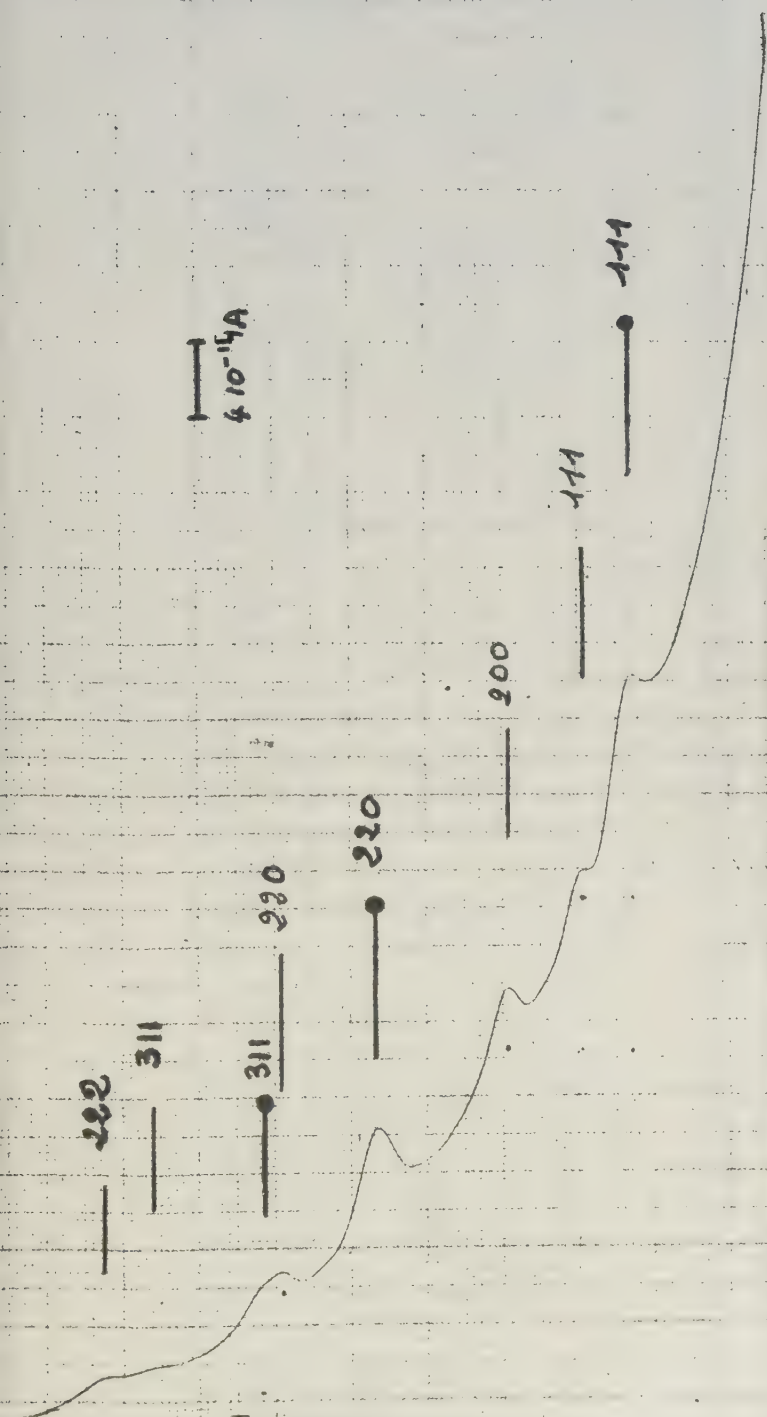
5 = Intensité des raies

6 et 7 = Intensités relatives expérimentales et théoriques

50KV

Hydrure de Lithium (|)

Oxyde de Lithium (|)

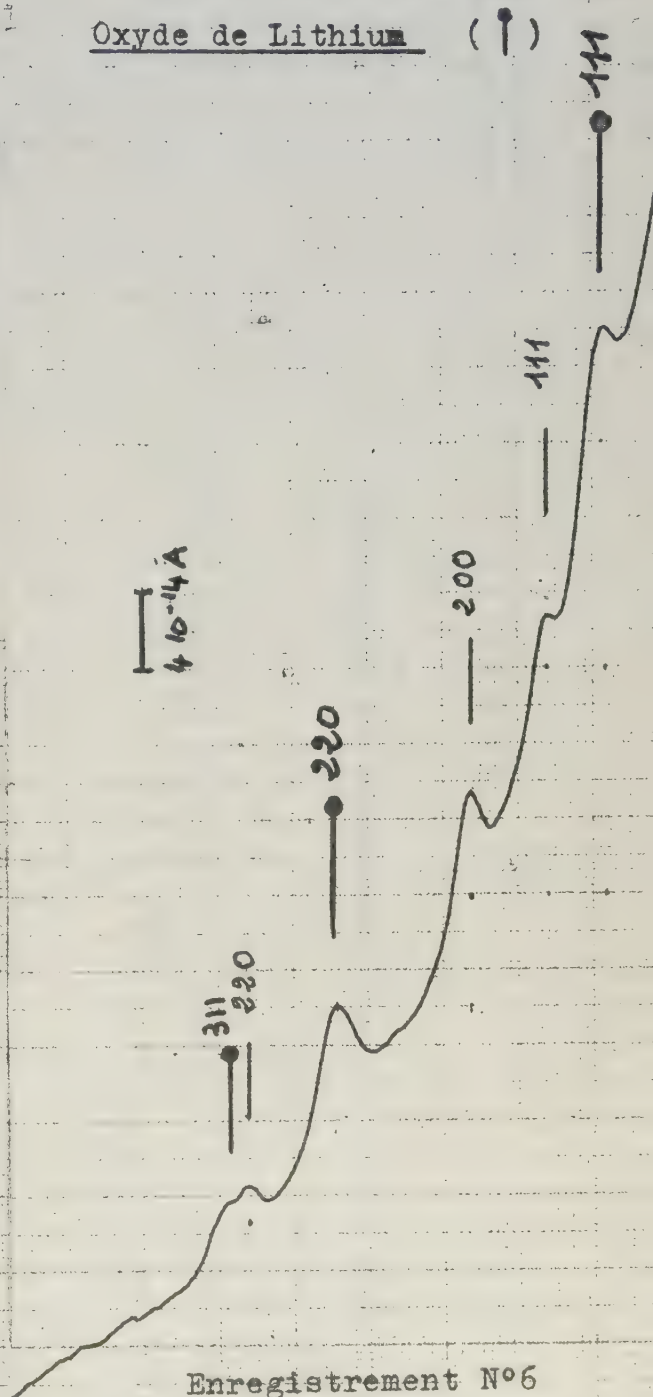


Enregistrement N°5

50KV

Hydrure de Lithium (|)

Oxyde de Lithium (|)



Enregistrement N°6

1	2	3	4	5	6	7
pqr	$d \text{ \AA}$	$I_{pqr} + I_c \text{ (A)}$	$I_c \text{ (A)}$	$I_{pqr} \text{ (A)}$	$\frac{I_{pqr}}{I_{200}} \text{ exp.}$	$\frac{I_{pqr}}{I_{200}} \text{ th.}$
000		$1,8 \cdot 10^{-7}$				
111	2,357	$40 \cdot 10^{-14}$	$38,4 \cdot 10^{-14}$	$1,6 \cdot 10^{-14}$	50	48,6
200	2,041	$33,8 \cdot 10^{-14}$	$30,6 \cdot 10^{-14}$	$3,2 \cdot 10^{-14}$	100	100
220	1,444	$18,8 \cdot 10^{-14}$	$17,7 \cdot 10^{-14}$	$1,1 \cdot 10^{-14}$	34,4	32,4

Etude d'un diagramme d'une troisième préparation H L obtenu par diffraction électronique

Tension d'accélération 50 KV

- 1 - Indices des raies
- 2 - Distances réticulaires d_{pqr}
- 3 - Intensité de la raie pqr + intensité du fond continu
- 4 - Intensité du fond continu
- 5 - Intensité de la raie pqr
- 6 {- Intensités relatives expérimentales et théoriques
- 7

d) - Expérience 4

Tension accélératrice : 50 KV

En passant avec la même préparation de la sensibilité 1 V à la sensibilité 300 mV de l'electromètre, il a été possible de mesurer les intensités relatives des raies 311 et 222 de LiH. Pour cela on prend pour intensité relative de la raie 220 la valeur 32,4 donnée par la théorie. On a l'enregistrement n°7 (1 μ de l'échelle vaut $12 \cdot 10^{-15}$ A) et le tableau suivant :

1	2	5	6	7
pqr	d Å	I_{pqr} (A)	$\frac{I_{pqr}}{I_{200}}$ exp.	$\frac{I_{pqr}}{I_{200}}$ th.
220	1,444	$13,2 \cdot 10^{-14}$	32,4	32,4
311	1,231	$1,8 \cdot 10^{-14}$	4,42	4,2
222	1,178	$3,36 \cdot 10^{-14}$	8,25	6,8

1 = Indices des raies

2 = Distances réticulaires

5 = Intensité des raies

6 et 7 = Intensités relatives expérimentales et théoriques.

e) - Expérience 5

Tension accélératrice : 50 KV

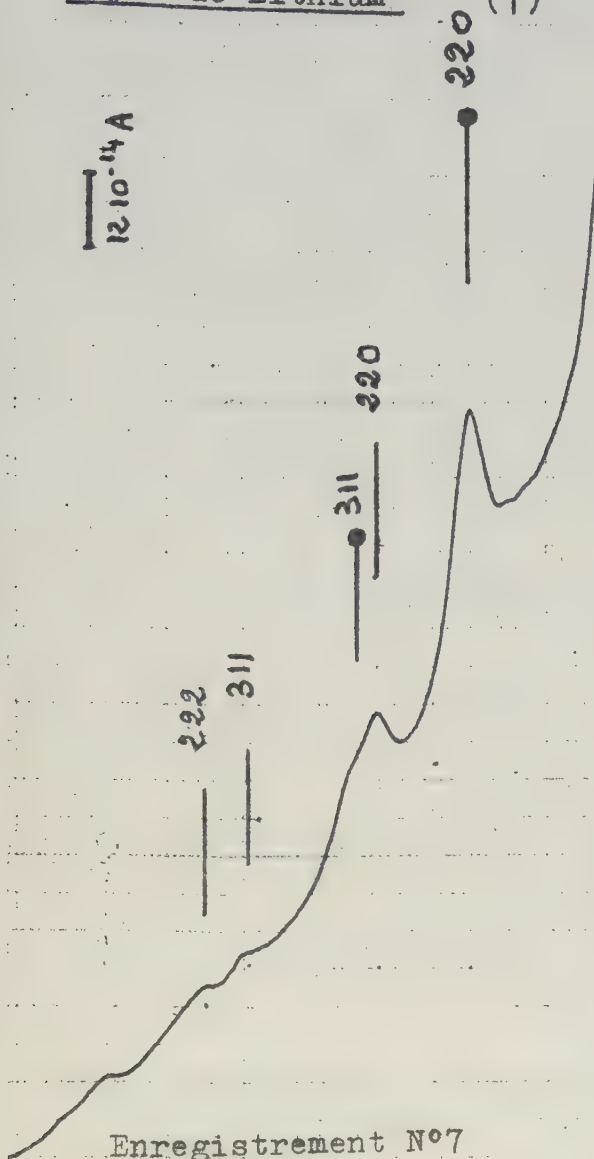
On obtient l'enregistrement N°8 (1 μ vaut $4 \cdot 10^{-15}$ A) et le tableau (voir page suivante).

50KV

Hydrure de Lithium (|)

Oxyde de Lithium (↑)

$12 \cdot 10^{-14} A$



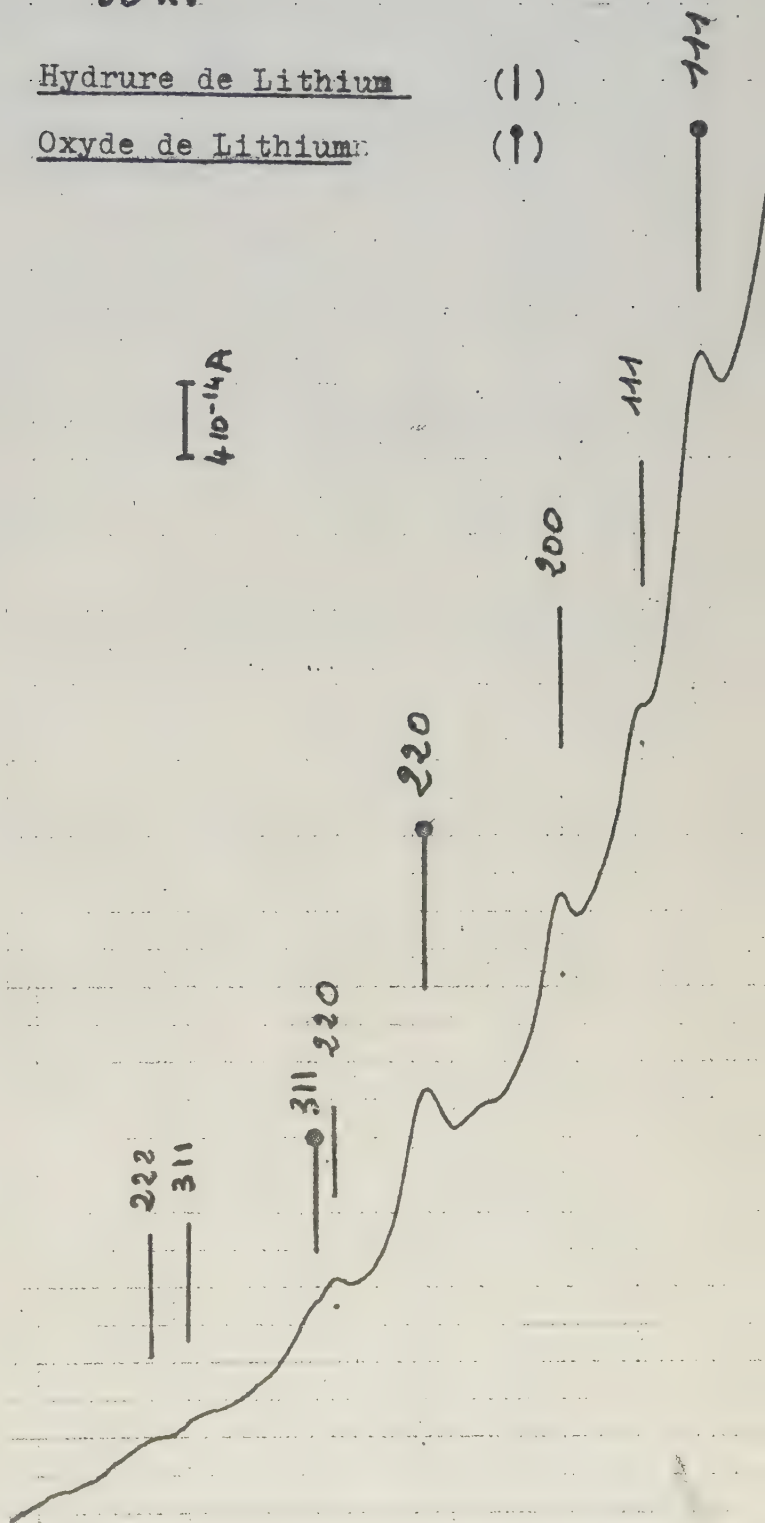
Enregistrement N°7

50KV

Hydrure de Lithium (|)

Oxyde de Lithium (↑)

$4 \cdot 10^{-14} A$



Enregistrement N°8

1	2	5	6	7
pqr	d Å	I_{pqr} (A)	$\frac{I_{pqr}}{I_{200}}$ exp.	$\frac{I_{pqr}}{I_{200}}$ th.
000		-		
111	2,357	$2 \cdot 10^{-14}$	47,7	48,6
200	2,041	$4,2 \cdot 10^{-14}$	100	100
220	1,444	$1,4 \cdot 10^{-14}$	33,4	32,4

1 = Indices des raies

2 = Distances réticulaires

5 = Intensité des raies

6 et 7 = Intensités relatives expérimentales et théoriques.

f) - Expérience 6

J'ai opéré sous une tension accélératrice de 70 KV afin de diminuer le fond continu.

On obtient l'enregistrement N°9 (1 μ vaut $4 \cdot 10^{-15}$ A) et le tableau suivant :

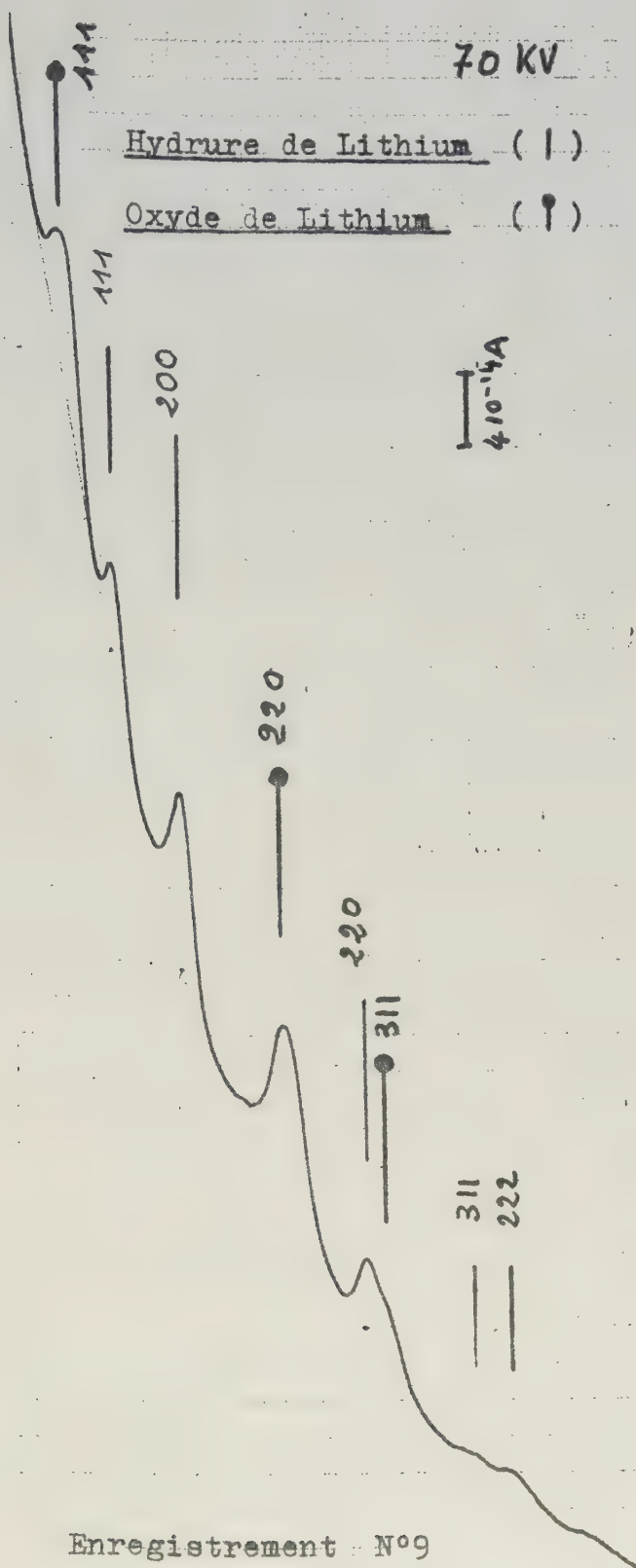
1	2	5	6	7
pqr	d Å	I_{pqr} (A)	$\frac{I_{pqr}}{I_{200}}$ exp.	$\frac{I_{pqr}}{I_{200}}$ th.
000		$5 \cdot 10^{-10}$		
111	2,357	$4,8 \cdot 10^{-14}$	50	48,6
200	2,041	$9,6 \cdot 10^{-14}$	100	100
220	1,444	$3,6 \cdot 10^{-14}$	37,5	32,4

1 = Indices des raies

2 = Distances réticulaires

5 = Intensité des raies

6 et 7 = Intensités relatives expérimentales et théoriques



On voit que, dans l'ensemble, les intensités relatives expérimentales coïncident avec les intensités théoriques calculées pour une structure de type NaCl.

R E S U M E

=====

Ce travail nous a permis de mettre au point une installation de diffraction électronique dans laquelle nous avons incorporé le dispositif de préparation des couches minces et de leurs traitements thermiques.

Il nous est ainsi possible de faire une préparation sous vide poussé ou en atmosphère contrôlée et de l'examiner ensuite sans passer par l'air atmosphérique.

Pour mesurer les intensités des faisceaux diffractés, nous avons utilisé une sonde à cylindre de FARADAY et les mesures étaient effectuées par un électromètre à condensateur vibrant complété par un enregistreur.

La principale étude effectuée à l'aide de ces installations a été celle de l'hydrure de lithium élaboré à partir d'une couche mince de lithium qui a subi une hydrogénation. L'observation du diagramme nous a montré la présence de deux composés LiH ($a = 4,083 \text{ \AA}$) et Li_2O ($a = 4,611 \text{ \AA}$). Nous avons également constaté une transformation de l'hydrure présent en oxyde sous le faisceau électronique. Cette transformation dépend du vide ainsi que de la matière servant de support à la préparation.

La comparaison des intensités diffractées expérimentales et théoriques confirme pour l'hydrure de lithium la structure type chlorure de sodium. Nous avons

également montré que les valeurs du coefficient de température B données par CALDER et COCHRANE sont parfaitement valables.

L'altérabilité de l'hydrure de lithium, et notamment sa transformation en oxyde, a été la seule difficulté sérieuse rencontrée au cours de ces essais. Il faut veiller particulièrement à la qualité du vide, et dans l'avenir, utiliser des techniques d'ultra-vide pour des travaux de ce genre.

B I B L I O G R A P H I E

(continued)

- (1) EVING et SEITZ Phys.Rev. 50 760 (1936)
- (2) WALLER et LUNDQUIST Ark. Fys. 7 121 (1953)
- (3) ZINTL et HARDER S B III 1 238 (1935)
- (4) STARTZXY et WALKER Analyt. Chem. 28 1055 (1956)
- (5) PHILLIPS et HARRIS Tech. Rep. Ohio State University (1955)
- (6) BACON Applications of Neutron diffraction in chemistry chapitre 1.
- (7) CALDER et COCHRANE The physics and chemistry of Solids 23 621 (juin 1962)
- (8) PINSKER et KURDYOMOVA Soviet Phys. 3 503 (1958)
- (9) BACH et BONHOEFFER Z. Phys. Chem. B 23 256 (1933)
RAUCH Z. Phys. III 650 (1939)
- (10) PASCAL Chimie minérale
- (11) VAINSHTEIN Structure Analysis by electron diffraction
- (12) GOLDSZTAUB et BURGGRAF J. Microscopie Vol.1 n°6 p.412 (1962)
- (13) CALDER et COCHRANE Intem.Union Cryst.Cambridge Congress Abstracts p.136 (1960)
- (14) GOLDSZTAUB et BURGGRAF J. Microscopie Vol.6 p.411 à 420 (1962)
- (15) LENANDER Ark. Fys. B 5 18 391
- (16) BLET et RIOLLET J. microscopie 4 9-20 (1965)
- (17) SCHANNE thèse 3ème cycle Strasbourg (1954)

[illegible]

T A B L E D E S M A T I E R E S

=====

	<u>Pages</u>
<u>INTRODUCTION</u> :	1
 <u>PREMIERE PARTIE</u> : Préparation d'une couche mince d'hydrure de lithium	4
I - Etude préliminaire	4
II - Méthode de préparation en couches minces	6
III - Préparation d'une couche mince d'hydrure de lithium	7
1°) - Description de l'appareillage	7
2°) - Mode opératoire	9
3°) - Difficultés rencontrées	11
IV - Résultats	12
 <u>DEUXIEME PARTIE</u> : Mesure des intensités en diffraction électronique	15
I - Etude théorique	
1°) - Généralités	15
2°) - Calculs théoriques des I_{pqr} cinématiques dans le cas de l'hydrure de lithium	18
II - Différentes méthodes expérimentales pour la mesure des intensités	21
1°) - Méthode électrométrique	21
2°) - Méthode photographique	22

Pages

III - Matériel d'expérience et mise au point	23
IV - Résultats	26
<u>RESUME</u>	31
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	33

Vu :

Les Membres du Jury,

MM. BOUTILLIER
GOLDSZTAUB
MICHEL
PERNOUX

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 18 Octobre 1966

LE RECTEUR,
Président du Conseil de l'Université
P. LOUIS

